

EP0908502

Claims Biblio Desc

Page 1

Drawing





ALUMINATE PHOSPHOR, PROCESS FOR PREPARING THE SAME, AND VACUUM ULTRAVIOLET-EXCITED LIGHT EMITTING **DEVICE**

Patent Number:

FP0908502, A4

Publication date:

1999-04-14

Inventor(s):

HISAMUNE TAKAYUKI (JP); NABU MASAKAZU (JP)

Applicant(s):

KASEI OPTONIX (JP)

Requested Patent:

□ JP10001666

Application Number: EP19970924371 19970610

Priority Number(s): WO1997JP01989 19970610; JP19960152343 19960613

IPC Classification:

C09K11/64; H01J1/62; H01J61/44

EC Classification:

C09K11/30B3, H01J29/32, H05B33/14

Equivalents:

KR2000016606, TW434307, W09747705

Cited Documents:

EP0810275

Abstract

A manganese-activated aluminate phosphor represented by the following compositional formula and a vacuum ultraviolet ray excitation type light-emitting element having this phosphor as a fluorescent layer: (1 - a) (bMO.6Al2O3).a(MMg1-cMncAl10O17) wherein M is at least one member of Ba and Sr, and a, b and c are numbers satisfying the conditions of 0.05

Data supplied from the esp@cenet database - 12



(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平10-1666

(43)公開日 平成10年(1998)1月6日

| (51) Int.Cl. ⁶ C 0 9 K 11/64 11/08 | 識別記号 CPM | 庁内整理番号 | | 11/64 | СРМ | | 術表示箇所 |
|---|--------------------|---------------------------------------|---------|-------------------------|----------------|--------|--------------|
| H 0 1 J 11/02 17/04 | | | H01J 1 | 11/08 11/02 17/04 | - | B B | |
| | | | 審査請求 | 未請求 | 請求項の数3 | OL (| 全 8 頁) |
| (21)出願番号 | 特顯平8-152343 | | (71)出願人 | | 76 プトニクス株式会 | ×+4 | |
| (22)出顧日 | 平成8年(1996)6月 | 13日 | (72)発明者 | 東京都港 久宗 孝 神奈川県 | 区芝公園一丁目 | 目8番12号 | |
| | | | (72)発明者 | 那部 正神奈川県 | | 060番地 | 化成オブ |
| | | | (74)代理人 | | | ▶2名) | |
| | | · · · · · · · · · · · · · · · · · · · | | | | | |

(54) 【発明の名称】 アルミン酸塩蛍光体、その製造方法及び真空紫外線励起発光素子

(57)【要約】

【課題】 真空紫外線励起用の輝度を向上させた蛍光体 及びその製造方法、並びに高輝度の真空紫外線励起発光 素子を提供しようとするものである。

【解決手段】 下記組成式で表されるマンガン付活アル ミン酸塩蛍光体及びその製造方法、並びに、真空紫外線 励起発光素子である。

(1-a) (bMO \cdot 6Al₂O ₃) \cdot a (MMg_{1-C}Mn_C Al₁₀O₁₇) (但し、M はBa, Sr のうちの少なくとも1種であり、a, b, c はそれぞれ0.05≦a≦1.0 、0.64≦b ≦0.86、0.05 ≦c ≦1.0 及び0.05≦ a×c ≦0.3 なる条件を満たす数 である)

【特許請求の範囲】

【請求項1】 下記組成式で表されるマンガン付活アルミン酸塩蛍光体。

(1-a) (bMO·6Al₂O₃)·a (MMg_{1-C}Mn_CAl₁₀O₁₇)

(但し、MはBa, Srのうちの少なくとも1種であり、a、b及びcはそれぞれ0. $0.5 \le a \le 1$. 0、 $0.64 \le b \le 0$. 86、 $0.05 \le c \le 1$. 0及び $0.05 \le a \times c \le 0$. 3なる条件を満たす数である)【請求項2】 請求項1記載のマンガン付活アルミン酸塩光体を蛍光膜として有することを特徴とする真空紫外線励起発光素子。

【請求項3】 M元素の酸化物又は高温で容易にM元素の酸化物に変わり得るM元素の化合物、Al2O3又は高温で容易にAl元素の酸化物に変わり得るAlの化合物、MgO又は高温で容易にMg元素の酸化物に変わり得るMg元素の化合物、及び、MnO2又は高温で容易にMn元素の酸化物に変わり得るMg元素の化合物からなる蛍光体原料化合物を化学量論的に下記組成式の割合になるように混合し、次いで該混合物に蛍光体1モル当たり最大量0.1モルのフッ化物をフラックスとして添加し、1200~1600℃で焼成することを特徴とするマンガン付活アルミン酸塩蛍光体の製造方法。

(1-a) (bMO·6Al₂O₃) · a (MMg_{1-C} Mn_C Al₁₀O₁₇)

(但し、MはBa, Sroうちの少なくとも1種であり、a、b及びcはそれぞれ0.05 \leq a \leq 1.0、0.64 \leq b \leq 0.86、0.05 \leq c \leq 1.0及び0.05 \leq a \times c \leq 0.3なる条件を満たす数である)【発明の詳細な説明】

[0001]

【産業上の利用分野】本発明は、真空紫外線励起によって高効率の緑色に発光するマンガン付活アルミン酸塩蛍光体及びその製造方法、並びに、この蛍光体を蛍光膜として用いた真空紫外線励起によって緑色に発光する真空紫外線励起発光素子に関する。

[0002]

【従来の技術】近年、希ガス放電によって放射される真空紫外線によって蛍光体を励起し、発光させる真空紫外線励起発光素子の開発が盛んに行われている。その1例がプラズマデイスプレイパネル(以下「PDP」という。)である。PDPは狭い放電空間(以下「セル」という)をマトリックス状に配置したものである。各セルには電極が設けられ、セルの内側に蛍光体が塗布され、各セル内にはXe,Xe-Ne等の希ガスが封入されている。電極から電気エネルギーを印加すると、セル内に希ガス放電が起こり、真空紫外線が放射されてセル内に塗布された蛍光体が励起され、可視光を発する。このセルを配列することによって、各セルからの発光により画像が表示される。赤、青、緑に発光する蛍光体が塗布さ

れたセルをマトリックス状に配列することにより、フルカラーの表示を行うことができる。これがフルカラーP DPである。

 $\{0\ 0\ 0\ 3\}$ フルカラーPDPは、赤色蛍光体として $\{2\ 0\ 0\ 0\ 3\}$: Eu、緑色蛍光体として $\{2\ 0\ 1\ 0\ 4\}$: Mn、青色蛍光体として $\{2\ 0\ 1\}$: Eu等を使用して実用化されている(日経マイクロデバイス誌別冊、「フラットパネル・デイスプレイ」 $\{2\ 0\ 1\}$ 4年、日経BP社発行参照)。また、真空紫外線励起用の緑色蛍光体は、上記の $\{2\ 0\ 1\}$: $\{2\ 0\ 1\}$: Mnの他に $\{2\ 0\ 1\}$: Mnの他に $\{2\ 0\ 1\}$: Mnの他に $\{2\ 0\ 1\}$: Mnや $\{2\ 0\ 1\}$: Mn等のMn付活アルカリ土類アルミン酸塩蛍光体が高効率に発光するものとして知られている(例えば、蛍光体同学会編「蛍光体ハンドブック」 $\{2\ 0\ 0\ 1\}$: 3 3 0 ~ 3 3 5、オーム社発行参照)。

【0004】 さらに、特開昭52-143987号公報には、 $Ba_{0.9}$ $Mn_{0.16}$ Al $_2$ O $_3$ や $Ba_{0.3}$ $Mg_{0.6}$ $Mn_{0.1}$ · 8 Al $_2$ O $_3$ を使用した真空紫外線励起発光素子が記載されている。しかしながら、フルカラーPD Pの特性向上のため、これに用いる蛍光体の発光効率等の特性をより一層向上させることが望まれている。【0005】

【発明が解決しようとする課題】そこで、本発明は、真空紫外線励起用の輝度を向上させた蛍光体及びその製造方法、並びに高輝度の真空紫外線励起発光素子を提供しようとするものである。

[0006]

【課題を解決するための手段】本発明者等は、従来から知られているアルカリ土類アルミン酸塩の組成とこれに母体とする結晶にマンガンを付活した蛍光体の真空紫外線励起下での発光輝度ついて詳細に検討した結果、従来から知られているアルミン酸塩は、下記組成式 MMg l-c Mnc Al 10Ol7 なる組成のアルミン酸塩と、下記組成式 bMO・6 Al 2 O3 なる組成のアルミン酸塩(但し、いづれもMはBa, Srのうちの少な酸塩(但し、いづれもMはBa, Srのうちの少な容も1種を表す)との固溶体からなり、この両者の固溶体がある範囲内にある、特定組成のアルカリ土類アルミン酸塩母体にマンガン(Mn)を付活したときに限り、その蛍光体は、真空紫外線励起下で特に高輝度の発光を示し、方に高端度の発光を示し、これを蛍光膜として用いた真空紫外線励起発光素子は高効率の発光を示し、上記課題の解決を可能にした。【0007】即ち、本発明は以下の構成からなる。

(1) 下記組成式で表されるマンガン付活アルミン酸塩蛍光体。

(1-a) (bMO \cdot 6 A I $_2$ O $_3$) \cdot a (MM g $_{1\text{-C}}$ M n $_{\text{C}}$ A I $_{10}$ O $_{17}$)

(但し、MはBa, Srのうちの少なくとも1種であり、a、b及びcはそれぞれ0. $0.5 \le a \le 1$. 0、

0.64≤b≤0.86、0.05≤c≤1.0及び0.05≤a×c≤0.3なる条件を満たす数である)

【0008】(2) 上記組成式において、b値が0.82 であることを特徴とする上記(1) 記載のマンガン付活ア ルミン酸塩蛍光体。

(3) 上記(1) 又は(2) 記載のマンガン付活アルミン酸塩 蛍光体を蛍光膜として有することを特徴とする真空紫外 線励起発光素子。

【0009】(4) M元素の酸化物又は高温で容易にM元 素の酸化物に変わり得るM元素の化合物、Al,Oa又 は高温で容易にAl元素の酸化物に変わり得るAlの化 合物、MgO又は高温で容易にMg元素の酸化物に変わ り得るMg元素の化合物、及び、MnO₂又は高温で容 易にMn元素の酸化物に変わり得るMg元素の化合物か らなる蛍光体原料化合物を化学量論的に下記組成式の割 合になるように混合し、次いで該混合物に蛍光体1モル 当たり最大量0.1モルのフッ化物をフラックスとして 添加し、1200~1600℃で焼成することを特徴と するマンガン付活アルミン酸塩蛍光体の製造方法。

(1-a) $(bMO \cdot 6Al_2O_3) \cdot a (MMg_{1-C}$ Mnc Al₁₀O₁₇)

(但し、MはBa, Srのうちの少なくとも1種であ り、a、b及びcはそれぞれ0.05≦a≦1.0、 0.64≦b≦0.86、0.05≦c≦1.0及び 0.05≦a×c≦0.3なる条件を満たす数である) 【0010】ここでa値は、本発明の蛍光体中の(MM g_{1-C} Mnc Al₁₀O₁₇) \succeq (bMO·6Al₂O₃) との固溶比を規定し、a値は、0から1まで変化させる ことが可能であるが、後述するように、c値を0.05 以上に調整することにより、高輝度の蛍光体を得ること ができる。

【0011】また、b値は、0.64から0.86の範 囲に変化させても高輝度の蛍光体を得ることができる。 発光輝度の点では、特に0.75≦b≦0.84の範囲 とするのがより好ましい。

【0012】そして、c値は、組成式 (MMg1-C Mn C A l 10O17) 中のMn濃度を規定するが、Mn濃度は 蛍光体全体に占めるMn濃度(a×c)で規定される。 この値(a×c)が0.05未満では、付活剤濃度が低 すぎて得られる蛍光体の発光輝度が低く、0.3を超え ると、濃度消光を起こして輝度が低くなってしまうの で、0.05≦(a×c)≦0.3の範囲で調整するの がよく、特に、0.1≦(a×c)≦0.2の範囲で調

> BaCO₃ A 1 2 O 3 MnCO3 AlF₃

上記原料を混合し、坩堝に充填し、さらに黒鉛の塊を入 れた坩堝を原料の上に乗せ、蓋をして水蒸気を含んだ窒 素雰囲気中で最高温度1450℃で昇降温時間を含め2 8時間かけて1次焼成した。次いで、焼成粉を分散、洗 浄、乾燥、篩の処理を行い、0.95 (0.82BaO 整するのがより好ましい。

【0013】本発明のMn付活アルカリ土類アルミン酸 塩蛍光体は、次のようにして合成することができる。蛍 光体原料として、M元素(M元素はBa及び/又はS r)の酸化物、又はM元素の水酸化物、炭酸塩等の高温 で容易に酸化物にかわり得るM元素の化合物と、酸化ア ルミニウム、又はアルミニウムの水酸化物、硝酸塩、硫 酸塩等の高温で容易に酸化物にかわり得るアルミニウム 化合物と、酸化マグネシウム、又はマグネシウムの水酸 化物、炭酸塩等の高温で容易に酸化物にかわり得るマグ ネシウム化合物と、さらに、酸化マンガン、又はマンガ ンの炭酸塩、ハロゲン化物等高温で容易に酸化物にかわ り得るマンガンの化合物を化学量論的に、下記組成式の 割合になるように秤取し、これらを十分に混合する。 (1-a) $(bMO \cdot 6Al_2O_3) \cdot a (MMg_{1-C}$

 $Mnc A l_{10}O_{17}$

(但し、MはBa, Srのうちの少なくとも1種であ り、a、b及びcはそれぞれ0.05≦a≦1.0、 0.64≦b≦0.86、0.05≦c≤1.0及び 20 0.05≦a×c≦0.3なる条件を満たす数である) 【0014】次いで、この混合物にフッ化バリウム、フ ッ化アルミニウム、フッ化マグネシウム等のフッ化物か らなるフラックスを配合し、原料混合物を十分に混合す る。フラックスの添加量は蛍光体1モル当たり最大量 0. 1モル、好ましくは0. 002~0. 030モルの 範囲で添加し、耐熱性の坩堝に充填し、窒素雰囲気又は 窒素水素等の還元性雰囲気で、1200~1600℃で 2~40時間かけて1回以上焼成する。複数回焼成する 場合は、その都度、還元性雰囲気で焼成しても良い。こ の焼成物を分散、水洗、乾燥、篩分けし、本発明の緑色 発光のMn付活アルカリ土類アルミン酸塩蛍光体を得る ことができる。

【0015】上記方法で製造した、Mn付活アルカリ土 類アルミン酸塩蛍光体を、従来から行われているよう。 に、PDPのセルに厚膜印刷等で塗布し、ベーキング 後、希ガスを数百Torr封入して、本発明の真空紫外 線励起発光素子を製造することができる。

[0016]

【実施例】

〔実施例1〕

0. 829 mol

5. 95 mol

0.05 mol

0.01 mol

·6Al2O3) ·0.05 (BaMnAl10O17)な る組成式で表される2価のMn付活緑色発光バリウムア ルミン酸塩蛍光体を得た。

【0017】得られた蛍光体は、自作のデマウンタブル 簡易型真空紫外光源を用いて147mm の真空紫外線を

(4)

照射し、発光輝度及び発光色を測定した。この蛍光体の相対発光輝度は、従来のBaAl₁₂O₁₉:Mn蛍光体(比較例1)の輝度を100%としたときに108%であった。また、発光色は、CIE標色系色度座標の色度

B a C O 3 A 1 2 O 3 M n C O 3 A 1 F 3

上記原料を実施例1と同様に処理して、BaAl 12O₁₉: Mn蛍光体を得た。得られた蛍光体の発光輝度及び発光色を実施例1と同様に測定し、この発光輝度を100%とした。なお発光色はx=0.179、y=0.732であった。

【0019】〔実施例2~4、比較例2、3〕蛍光体原料を表1に示す原料化合物及び配合量(モル表示)で用いた以外は、実施例1と同様に処理し、表2に示した組成の実施例2~4の蛍光体を得た。得られた蛍光体の相対発光輝度及び発光色は、表2に示す通りである。

[0020]

【表1】

BaCO, MgCO: A1:0: MnO2 AIF. (no1) (mol) (loa) (nol) (mo1) 0.829 0.05 0.01 実施例] 0 5. 95 実施例2 0.842 5.88 0.12 0.01 実施例3 0.856 5.80 0.20 0.01 0 実施例 4 0.874 5.70 0.30 0.01 比較例 1 1.000 0 6.00 0.12 0.01 比較例2 0.892 0 5.60 0.40 0.01 比較例3 0.822 5.99 0.01 0.01

点 (x, y) 値で表示し、x=0.169、y=0.74 4であった。

【0018】〔比較例1〕

1. 0 mol 6. 0 mol 0. 1 2 mol 0. 0 1 mol

【0021】 。【表2】

| - | 組成式(1-a) | (bBaO • 6A1 20 |),)a(BaNg,! | Mac Al ₁₀ O ₁₇) | 発 光 特 性 | | | |
|-------|----------|----------------|-------------|--|---------|--------|-------|--|
| | a値 | b飳 | c値 | ac椬 | x植 | y値 | 輝度(%) | |
| 実施例 1 | 0.05 | 0. 82 | 1.00 | 0.05 | 0. 169 | 0. 774 | 108 | |
| 実施例 2 | 0. 12 | 0. 82 | 1.00 | 0. 12 | 0. 173 | 0. 746 | 113 | |
| 実施例3 | 0. 20 | 0.82 | 1.00 | 0. 20 | 0. 185 | 0. 738 | 111 | |
| 実施例 4 | 0.30 | 0.82 | 1.00 | 0. 30 | 0. 194 | 0. 734 | 104 | |
| 比较例1 | 0. 12 | 0. 98 | 1.00 | 0. 12 | 0. 179 | 0. 732 | 100 | |
| 比較例2 | 0. 40 | 0.82 | 1.00 | 0.40 | 0. 199 | 0. 731 | 101 | |
| 比較例3 | 0. 01 | 0. 82 | 1. 00 | 0.01 | 0. 168 | 0. 731 | 72 | |

20

【0022】表2から分かるように、実施例 $2\sim4$ 、比較例2、3の蛍光体は、各蛍光体の組成中の0値を0. 82、00にし、元素Mを00にし、00にといる値を変化させることにより、00にといるである。図01は、実施例02~04及び比較例02、03の蛍光体の03の世光体の03の世光体の03のである。この図から明らかなように、

Mn濃度 $(a \times c)$ は $0.05 \le a \times c \le 0.3$ の範囲で高輝度であることが分かる。

【0023】〔実施例5~17〕蛍光体原料を表3に示す原料化合物及び配合量(モル表示)で用いた以外は、 実施例1と同様に処理し、表4に示した組成の実施例5 ~17の蛍光体を得た。得られた蛍光体の相対発光輝度 及び発光色は、表4に示す通りである。表4から分かる ように、実施例 $5\sim1$ 7の蛍光体は、元素Mは全て B a であり、 b値を 0. 8 2、 M n 濃度(a × c)を 0. 1 2に固定したときに各蛍光体組成中の(B a M g $_{1-c}$ M n $_{c}$ A $_{110}$ O $_{17}$)成分の占める割合(a値)を変化させることができる全範囲 0. 1 $2\sim1$. 0(このときの c 値は 1. $0\sim0$. 1 2の範囲で変化する。)において高い輝度を示していることが分かる。

[0024]

【表3】

| | HaCO: (mol) | MgCO; (mol) | Al ₂ O ₂ (mol) | MnO ₂ (no1) | AlF ₃ (mol) |
|-------|----------------|----------------|---|---------------------------|------------------------|
| 実施例 2 | 0.842 | 0 | 5. 880 | 0.12 | 0. 01 |
| 実施例 5 | 0. 844 | 0. 013 | 5. 857 | 0. 12 | 0. 01 |
| 実施例 6 | 0. 847 | 0. 030 | 5. 850 | 0. 20 | 0. 01 |
| 実施例7 | 0.856 | 0. 080 | 5. 800 | 0. 12 | 0.01 |
| 実施例8 | 0.874 | 0. 180 | 5. 700 | 0.12 | 0. 01 |
| 実施例 9 | 0. 964 | 0. 680 | 5. 200 | 0.12 | 0. 01 |
| 実施例10 | 0.974 | 0. 737 | 5.413 | 0. 12 | 0. 01 |
| 実施例11 | 0.980 | 0.769 | 5. 111 | 0. 12 | 0. 01 |
| 実施例12 | 0. 986 | 0. 803 | 5. 077 | 0. 12 | 0. 01 |
| 実施例13 | 0. 986 | 0. 803 | 5. 077 | 0. 12 | 0. 01 |
| 実施例14 | 0. 989 | 0. 821 | 5. 059 | 0. 12 | 0. 01 |
| 実施例15 | 0. 993 | 0.840 | 5. 040 | 0. 12 | 0. 01 |
| 実施例16 | 0. 996 | 0. 860 | 5. 020 | 0. 12 | 0. 01 |
| 実施例17 | 1.000 | 0. 880 | 5. 000 | 0. 12 | 0. 01 |

【0025】 【表4】

| | 組成式(1-a) | (bBaO - 6A1 ₂ 0 | la)a(BaMgı-cM | ne Al ₁₆ O ₁₇) | 発 | 光特 | 性 |
|-------|----------|----------------------------|---------------|---------------------------------------|--------|--------|-------|
| | a fai | b 值 | c値 | a c 🛍 | x值 | y值 | 姆度(%) |
| 実施例 2 | 0. 120 | 0. 820 | 1.000 | 0.12 | 0. 173 | 0. 746 | 113 |
| 実施例 5 | 0. 133 | 0. 820 | 0. 900 | 0. 12 | 0. 174 | 0. 745 | 114 |
| 実施例 6 | 0. 150 | 0. 820 | 0. 800 | 0.12 | 0. 174 | 0. 746 | 111 |
| 実施例7 | 0. 200 | 0. 820 | 0.600 | 0.12 | 0. 175 | 0. 746 | 114 |
| 実施例8 | 0. 300 | 0. 820 | 0. 400 | 0.12 | 0. 175 | 0. 745 | 110 |
| 実施例 9 | 0. 800 | 0. 820 | 0. 150 | 0.12 | 0. 155 | 0. 754 | 108 |
| 実施例10 | 0. 857 | 0. 820 | 0. 140 | 0.12 | 0. 153 | 0. 753 | 113 |
| 実施例1] | 0.889 | 0. 820 | 0. 135 | 0.12 | 0. 150 | 0. 754 | 108 |
| 実施例12 | 0. 923 | 0. 820 | 0. 130 | 0. 12 | 0. 146 | 0. 756 | 111 |
| 実施例13 | 0. 923 | 0. 820 | 0. 130 | 0.12 | 0. 148 | 0. 756 | 110 |
| 実施例14 | 0.941 | 0. 820 | 0. 128 | 0. 12 | 0. 145 | 0. 756 | 108 |
| 実施例15 | 0. 960 | 0. 820 | 0. 125 | 0. 12 | 0. 143 | 0. 757 | 108 |
| 実施例16 | 0. 980 | 0. 820 | 0. 123 | 0. 12 | 0. 141 | 0. 759 | 112 |
| 実施例17 | 1. 000 | | 0. 120 | 0. 12 | 0. 144 | 0. 763 | 104 |

【0026】 〔実施例18~21〕 蛍光体原料を表5に 示す原料化合物及び配合量(モル表示)で用いた以外 は、実施例1と同様に処理し、表6に示した組成の実施 例18~21の蛍光体を得た。得られた蛍光体の相対発 光輝度及び発光色は、比較例1と共に表6に示した。

[0028] 【表 6】

[0027]

【表 5 】

| | BaCO ₃ (mol) | MgCO, (mol) | Al ₁ 0 ₃ (mol) | MnO₂ (mol) | AlFs (nol) |
|-------|----------------------------|----------------|--------------------------------------|---------------|---------------|
| 実施例18 | 0.700 | <u> </u> | 6.00 | 0. 12 | 0. 01 |
| 実施例19 | 0. 740 | _ | 6.00 | 0. 12 | 0.01 |
| 実施例20 | 0.800 | _ | 6.00 | 0. 12 | 0. 01 |
| 実施例21 | 0.877 | _ | 5. 88 | 0. 12 | 0. 01 |
| 比較例 1 | 0. 874 | _ | 6.00 | 0.12 | 0. 01 |

| | 組成式(1-a) | (bBaO • 6A 1 2 O | 発 光 特 性 | | | | |
|-------|----------|------------------|---------|---------|--------|--------|-------|
| | a铰 | b值 | c位 | ac値 | x包 | y包 | 輝度(%) |
| 実施例18 | 0. 1176 | 0. 6440 | 1.00 | 0.1176 | 0. 178 | 0. 742 | 112 |
| 実統例19 | 0.1176 | 0. 6889 | 1.00 | 0.1176 | 0. 177 | 0. 742 | 112 |
| 実施例20 | 0. 1176 | 0.7556 | 1.00 | 0. 1176 | 0. 176 | 0. 743 | 113 |
| 実施例21 | 0. 1200 | 0.8600 | 1.00 | 0. 1200 | 0. 176 | 0.743 | 113 |
| 比较例 1 | 0.1176 | 0.9778 | 1.00 | 0.1176 | 0. 179 | 0.732 | 100 |

(7)

ていることが分かる。但し、実施例18,19の蛍光体 は、X線回折によりAl2 O3 が含まれていることが確 認された。

【0030】〔実施例22~25〕蛍光体原料を表7に 示す原料化合物及び配合量 (モル表示) で用いた以外 は、実施例1と同様に処理し、表8に示した組成の実施 例22~25の蛍光体を得た。得られた蛍光体の相対発 光輝度及び発光色は表8に示した。実施例22~25の 蛍光体は、c値が1でなくMn濃度(a×c)を変化さ せたものである。これらの蛍光体は、表8から分かるよ うに、比較例1 (従来の蛍光体) に比べていずれも高い 発光輝度を示していることが分かる。

[0031] 【表7】

| | EaCO: (nol) | MgCO: (mol) | A1202 (mol) | MnO ₂ (mol) | AlFa (mol) |
|-------|----------------|----------------|----------------|---------------------------|---------------|
| 実施例22 | 0. 9862 | 0. 8531 | 5. 0769 | 0. 07 | 0. 01 |
| 実施例23 | 0. 9862 | 0. 7531 | 5. 0769 | 0. 17 | 0.01 |
| 実施例24 | 0. 9862 | 0. 7031 | 5. 0769 | 0. 22 | 0. 01 |
| 実施例25 | 0. 9862 | 0.6531 | 5. 0769 | 0. 27 | 0. 01 |

[0032] 【表8】

| | 組成(1-a)(i | BaO-6A1 ₂ O ₃) | 発 光 特 性 | | | | |
|--------------|-----------|---------------------------------------|---------|-------|--------|--------|--------------|
| | a值 | b植 | c fa | acti | x値 | y位 | 輝度(%) |
| 実施例22 | 0. 9231 | 0. 8200 | 0. 0758 | 0. 07 | 0. 145 | 0. 755 | 107 |
| 実施例23 | 0. 9231 | 0. 8200 | 0. 1842 | 0. 17 | 0. 150 | 0. 755 | 112 |
| 実施例24 | 0. 9231 | 0. 8200 | 0. 2383 | 0. 22 | 0. 150 | 0.755 | 109 |
| 実施例25 | 0. 9231 | 0. 8200 | 0. 2925 | 0.27 | 0. 152 | 0.754 | 108 |

【0033】〔実施例26~28〕蛍光体原料を表9に 示す原料化合物及び配合量(モル表示)で用いた以外 は、実施例1と同様に処理し、表10に示した組成の実 施例26~28の蛍光体を得た。得られた蛍光体の相対 発光輝度及び発光色は表10に示した。実施例26~2 8の蛍光体は、c値が1で、Mgを含有しないものであ り、元素Mとして配合したBaの一部をSrに置換した ものである。これらの蛍光体も、表10から明らかなよ うに、比較例1 (従来の蛍光体) に比べていずれも高い 発光輝度を示していることが分かる。

【表9】

| | BaCO _z (mol) | SrCO: (mol) | Al ₂ O ₂ (mol) | MnO ₂ (mol) | AlF: (mol) |
|-------|----------------------------|----------------|---|---------------------------|---------------|
| 実施例26 | 0. 7216 | 0.06 | 5. 88 | 0. 12 | 0.06 |
| 実施例27 | 0. 7216 | 0. 12 | 5. 88 | 0. 12 | 0. 01 |
| 実施例28 | 0.6616 | 0. 18 | 5. 88 | 0. 12 | 0. 01 |

[0035] 【表10】

[0034]

| 実統例 | 組成(1-a) | (b5a0-6Al ₂ | 発 | 光料 | 性 | | | |
|-------|---------|------------------------|--------|-------|----------|--------|--------|--------------|
| 比較例 | a值 | b值 | c値 | ac値 | Sr/Sr+Ba | x值 | y植 | 輝度(%) |
| 実施例26 | 0. 12 | 0. 8200 | 1.0000 | 0. 12 | 0.017 | 0. 174 | 0.746 | 116 |
| 実施例27 | 0. 12 | 0. 8200 | 1.0000 | 0. 12 | 0. 143 | 0.177 | 0.744 | 118 |
| 実施例28 | 0. 12 | 0. 8200 | 1.0000 | 0. 12 | 0. 214 | 0. 179 | 0. 742 | 112 |

【0036】〔実施例29~33〕蛍光体原料を表11 に示す原料化合物及び配合量(モル表示)で用いた以外 は、実施例1と同様に処理し、表12に示した組成の実 施例29~33の蛍光体を得た。得られた蛍光体の相対 発光輝度及び発光色は表12に示した。実施例29~3 3の蛍光体は、Mn濃度(a×c)を0.12に固定 し、元素Mとして配合したBaの一部をSrに置換した ものである。これらの蛍光体も、表12から明らかなよ うに、比較例1 (従来の蛍光体) に比べていずれも高い 発光輝度を示していることが分かる。

[0037]

【表11】

| | PaCO: (mol) | MgCO: (mol) | SrCO: (mol) | Al 202 (DO1) | MnOz (fcm) | A1F: (mol) |
|-------|----------------|----------------|----------------|-----------------|---------------|---------------|
| 実施例29 | 0. 7362 | 0. 8031 | 0. 25 | 5. 0769 | 0. 12 | 0.01 |
| 実施例30 | 0. 4862 | 0. 8031 | 0.50 | 5. 0769 | 0. 12 | 0. 01 |
| 実施例31 | _ | 0. 8031 | 0. 986 | 5. 0769 | 0. 12 | 0.01 |
| 実施例32 | 0. 5000 | 0. 8800 | 0. 50 | 5. 0000 | 0. 12 | 0.01 |
| 実施例33 | 0. 2362 | C. 8031 | 0. 75 | 5. 0769 | G. 12 | 0. 01 |

[0038]

【表12】

| | 組成(1-a) | (bBaO-6Al | 発光特性 | | | | | |
|-------|---------|-----------|-------|-------|----------|--------|--------|--------------|
| | а | ь | С | ас | Sr/Sr+Ba | x値 | y值 | 輝度(%) |
| 実施例29 | 0. 9231 | 0.82 | 0.13 | 0.12 | 0. 2535 | 0.150 | 0. 757 | 116 |
| 実施例30 | 0. 9231 | 0. 82 | 0.13 | 0.12 | 0. 5070 | 0. 152 | 0. 758 | 117 |
| 実施例31 | 0. 9231 | 0. 82 | 0. 13 | 0.12 | 1.000 | 0. 150 | 0.765 | 112 |
| 実施例32 | 1.0000 | - | 0.12 | 0. 12 | 0.5000 | 0. 149 | 0. 764 | 109 |
| 実施例33 | 0. 9231 | 0. 82 | 0. 13 | 0. 12 | 0.7605 | 0. 153 | 0.759 | 118 |

[0039]

【発明の効果】本発明は、上記の構成を採用することにより、真空紫外線の励起によって高輝度の緑色発光する 蛍光体を提供することができ、高輝度の真空紫外線励起 発光素子の提供を可能にするものである。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明のアルミン酸塩蛍光体における、付活剤のMn濃度(a×c)と、真空紫外線励起による発光輝度の相関を示したグラフである。

[図1]

